

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C07B 47/00

(11) 공개번호 특1998-064789
(43) 공개일자 1998년10월07일

(21) 출원번호	특1997-077047
(22) 출원일자	1997년12월29일
(30) 우선권주장	8/775,229 1996년12월30일 미국(US)
(71) 출원인	다우코닝코포레이션 맥켈러로버트루이스
(72) 발명자	미국 미시간주 미들랜드 뱅크하워드마빈 미국 미시간주 48623 프리랜드 텐쓰 스트리트 334 로이아루프쿠마 미국 미시간주 48642 미들랜드 스틸메도우 레인 505
(74) 대리인	김창세, 장성구

심사청구 : 없음

(54) 불포화 촉진제를 사용하는 하이드로실릴화 방법

요약

수소화 실리콘을 불포화 반응물과 백금 촉매 및 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 4-비닐-1-사이클로헥센, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 말레산 무수물 및 디메틸디알릴말로네이트중에서 선택된 촉진제 존재하에 반응시키는 하이드로실릴화 방법을 제공한다. 상기 촉진제는 반응물 구조의 내부 부위가 불포화된 불포화 반응물, 예를 들면 사이클로펜텐 및 사이클로헥센에서와 같은 반응물의 하이드로실릴화를 촉진하는데 특히 유용하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수소화 실리콘을 불포화 반응물과 백금 촉매 및 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 4-비닐-1-사이클로헥센, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 말레산 무수물 및 디메틸디알릴말로네이트중에서 선택된 촉진제 존재하에 반응시키는 하이드로실릴화 방법을 제공한다. 상기 촉진제는 반응물 구조의 내부 부위가 불포화된 불포화 반응물을 하이드로실릴화하는데 특히 유용하다.

당해 분야에서는 촉매 존재하에서 수소화 실리콘 함유 화합물을 불포화 유기 화합물과 반응시켜 오가노실리콘 화합물을 제조하는 것이 공지되어 있다. 이러한 반응은 흔히 하이드로실레이션 또는 하이드로실릴화 반응으로 알려져 있다. 전형적으로, 촉매는 지지체상의 백금 금속, 용매중의 백금 화합물 또는 백금 착체이다.

백금 하이드로실릴화 반응에 관한 당해 분야에 공지된 주요한 문제는 반응이 완결되기 전에 촉매가 탈활성화되는 것이다. 촉매를 다시 활성화시키는 한가지 방법은 반응 혼합물을 산소에 노출시키는 것이다. 예를 들면, 미국 특허 제 4,578,497 호는 하이드로실릴화 알킬실란에서 사용하기 위해 산소화된 백금 함유 촉매를 사용하는 것을 교지한다. 미국 특허 제 5,359,111 호는 존재하는 백금에 대해 반응 혼합물중의 산소의 용액 농도를 조절함으로써 하이드로실릴화 반응 혼합물을 조절하는 방법을 개시하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

백금 촉매의 탈활성 문제에 부가하여, 당해 분야에 공지된 하이드로실릴화 공정은 유기 분자내의 내부 불포화 결합을 하이드로실릴화하는 것이 특히 효과적이지 못하다. 본 출원인은 본 발명에 이르러 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 4-비닐-1-사이클로헥센, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 말레산 무수물 및 디메틸디알릴말로네이트가 백금 촉진된 하이드로실릴화 공정에서 촉진제로 작용한다는 것을 밝혀냈다. 이러한 촉진제들은 산소 존재 또는 산소 없이 공정 수율을 개선시키고, 유기 분자의 내부 불포화 결합의 백금 촉진된 하이드로실릴화 반응을 증진시키는데 특히 효과적이다. 수소화 실리콘을 불포화 반응물과 백금 촉매 및 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 4-비닐-1-사이클로헥센, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 말레

산, 무수물 및 디메틸디알릴말로네이트중에서 선택된 촉진제 존재하에 반응시키는 하이드로실릴화 방법이 이제 본 출원인에 의해 밝혀졌다. 이들 촉진제들은 화합물의 구조 내부에 불포화가 있는 불포화 반응물, 예를 들면 사이클로펜텐 및 사이클로헥센에서 하이드로실릴화시키는데 특히 유용하다. 촉진제들은 백금 촉매의 산소 활성화없이도 효과적이며, 백금 촉매의 산소 활성화에 의해 상승된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 하이드로실릴화 공정은 (A) 화학식 $R^1_aH_bSiX_{4-a-b}$ (여기서, R^1 은 각각 탄소 원자 1 내지 20을 포함하는 알킬, 탄소 원자 4 내지 12를 포함하는 사이클로알킬 및 아릴중에서 독립적으로 선택되고, X는 각각 독립적으로 할로겐 원자중에서 선택되고, a는 0 내지 3이고, b는 1 내지 3이고, a + b는 1 내지 4이다)으로 나타낸 수소화 실리콘을 (B)(i) 치환 및 비치환된 불포화 유기 화합물, (ii) 치환 또는 비치환된 불포화 유기 치환체를 포함하는 실리콘 화합물, 및 (iii) (i)와 (ii)의 혼합물중에서 선택된 불포화 반응물과 백금 화합물 및 착체중에서 선택된 백금 촉매 및 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 4-비닐-1-사이클로헥센, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 말레산, 무수물 및 디메틸디알릴말로네이트중에서 선택된 촉진제 존재하에 접촉시킴을 포함한다.

하이드로실릴화 공정을 수행하기 위한 수소화 실리콘과 불포화 반응물간의 접촉은 표준 유형의 반응기에서 이룩한다. 접촉 및 반응은 연속식, 반연속식 또는 회분식 공정으로 수행한다.

본 발명의 공정에서 유용한 수소화 실리콘은 화학식 $R^1_aH_bSiX_{4-a-b}$ (여기서, R^1 은 각각 탄소 원자 1 내지 20을 포함하는 알킬, 탄소 원자 4 내지 12를 포함하는 사이클로알킬 및 아릴중에서 독립적으로 선택되고, a는 0 내지 3이고, b는 1 내지 3이고, a + b는 1 내지 4이다)으로 나타낸다. R^1 은 나타낸 바와 같이 치환 또는 비치환된 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴이다. R^1 은 각각 탄소 원자 1 내지 6개를 포함하는 알킬중에서 독립적으로 선택되는 것이 바람직하다. 더 한층 바람직한 것은 R^1 이 각각 메틸인 것이다.

할로겐화 실리콘을 나타내는 화학식에서, X는 각각 할로겐 원자중에서 독립적으로 선택되고, X는 염소 원자가 바람직하다.

본 발명의 공정에 유용한 수소화 실리콘을 예를 들면 트리메틸실란, 디메틸실란, 트리에틸실란, 디클로로실란, 트리클로로실란, 메틸디클로로실란, 디메틸클로로실란, 에틸디클로로실란, 사이클로펜틸디클로로실란, 메틸페닐클로로실란 및 (3,3,3-트리플루오로프로필)디클로로실란을 포함한다. 바람직한 수소화 실리콘은 메틸디클로로실란 및 디클로로실란중에서 선택된다.

수소화 실리콘을 (i) 치환 및 비치환된 불포화 유기 화합물, (ii) 치환 및 비치환된 불포화 유기 치환체를 함유하는 실리콘 화합물 및 (iii) (i)와 (ii)의 혼합물중에서 선택된 불포화 반응물과 접촉시킨다. 불포화란 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 화합물을 의미한다.

본 발명의 공정에 유용한 불포화 반응물의 더욱 구체적인 예를 들면 탄소 원자 적어도 4개를 포함하는 비치환된 사이클로알켄 화합물, 탄소 원자 2 내지 30을 포함하는 선형 알켄 화합물, 탄소 원자 4 내지 30을 포함하는 분지된 알켄 화합물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 공정에 유용한 치환 및 비치환된 사이클로알켄 화합물은 고리에 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 것이다. 비치환된 사이클로알켄 화합물을 예를 들면 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헵텐, 사이클로옥텐, 사이클로펜타디엔, 1,3-사이클로헥사디엔 및 1,3,5-사이클로헵타트리엔이 있다. 본 발명에 유용한 치환된 불포화 화합물은 예를 들면 3-메틸사이클로펜텐, 3-클로로사이클로부텐, 4-페닐사이클로헥센 및 3-메틸사이클로펜타디엔이 있다. 바람직한 사이클로알켄 화합물은 사이클로헥센 및 사이클로펜텐이며, 사이클로헥센이 가장 바람직하다.

본 발명의 방법에 유용한 기타 불포화 유기 화합물로 1-헥센 및 1,5-헥사디엔과 같은 말단 불포화를 갖는 화합물, 트랜스-2-헥센과 같은 내부 불포화를 갖는 화합물 및 스티렌 및 알파-메틸스티렌과 같은 불포화 아릴 함유 화합물을 포함하는 선형 및 분지된 알켄 화합물을 들 수 있다.

불포화 반응물은 또한 할로겐 원자, 산, 무수물, 알콜, 에스테르, 에테르 형태의 산소 및 질소를 함유할 수 있다. 전술한 불포화 유기 화합물중 2개 이상이 본 발명의 방법에 사용된다.

할로겐 원자를 함유하는 불포화 유기 화합물은 비닐 클로라이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 알릴 요오다이드, 알릴 브로마이드, 메탈릴 클로라이드, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로프렌, 비닐리덴 클로라이드 및 디클로로스티렌을 포함한다.

산소 원자를 포함하는 적합한 불포화 유기 화합물은 알릴 및 비닐 에테르와 같은 에테르; 알릴 알콜(비닐 카비놀)과 같은 알콜, 메틸비닐카비놀 및 에틸디메틸-카비놀; 아크릴산, 메타크릴산, 비닐아세트산, 올레산, 솔브산, 리놀렌산과 같은 산 및 비닐 아세테이트, 알릴 아세테이트, 부테닐 아세테이트, 알릴 스테아레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸크로토네이트, 디알릴 숙시네이트 및 디알릴 프탈레이트와 같은 에스테르를 포함한다. 적합한 질소 함유 불포화 유기 화합물은 인디고, 인돌, 아크릴로니트릴 및 알릴 시아나이드를 포함한다.

$CH_2=CHCH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CH_2=CHCH_2NHCH_2CH_2NH_2$, $CH_2=CHCH_2NH_2$,

$CH_2=CHCH_2OCH_2CH-CCH_3$,

\ /

O

, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}\{0(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3\}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{HC1})\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 이와 유사한 화합물과 같은 오가노작용성 잔기로 치환된 것이 불포화 유기 화합물의 정의안에 구체적으로 포함된다.

불포화 유기 화합물은 예를 들면 화학식 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_g)_h\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-h-i}$ 및 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_g)_h\text{R}^1\text{SiCl}_{4-h-i}$, (이때, R^1 은 상기 기술된 바와 같고, g 는 0 내지 12이고, h 는 1 내지 30이고, i 는 0 내지 30이고, $h + i$ 는 1 내지 4이다)으로 나타낸 바와 같은 치환 및 비치환된 유기 치환체를 함유하는 실리콘 화합물이다.

수소화 실리콘을 불포화 반응물과 접촉시키기 전에, 불포화 반응물을 처리 또는 정제하는 것이 바람직하다. 불포화 반응물을 처리하거나 또는 정제하는데 유용한 방법은 불포화 유기 화합물을 처리 또는 정제하기 위해 당해 분야에 공지된 것이며, 증류 및 활성화 알루미늄 또는 분자체와 같은 흡착제로의 처리가 이에 포함되나 여기에 제한되지 않는다.

본 발명의 공정에 사용된 수소화 실리콘 및 불포화 반응물의 상대적인 양은 광범위한 한도내에서 다양하다. 실리콘 결합된 수소 원자 당 하나의 불포화 탄소-탄소 결합이 화학량론적이지만, 본 발명의 방법을 화학량론적인 조건하에서 수행하는 것이 필수적이지는 않다. 일반적으로, 본 발명의 방법을 화학량론적 과량의 수소화 실리콘과 함께 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법을 0.1 내지 10% 화학량론적 과량의 수소화 실리콘과 함께 수행하는 것이 바람직하다.

수소화 실리콘 및 불포화 반응물을 백금 화합물 및 백금 착체중에서 선택된 촉매 존재하에 접촉시킨다. 수소화 실리콘과 불포화 유기 화합물의 불포화 탄소-탄소 결합사이의 반응을 이룩하는 임의의 백금 함유 물질이 본 발명에 유용하다. 본 발명의 방법에 유용한 백금 촉매를 예를 들면 미국 특허 제 4,578,497 호, 제 3,220,972 호, 제 2,823,218 호 및 제 3,419,593 호에 기재되어 있다.

허용가능한 백금 촉매로는 클로로제2백금산, 클로로제2백금산 옥수화물, 카르스테트 촉매(Karstedt's catalyst)(즉, 클로로제2백금산과 sym-디비닐테트라메틸디실록산의 착체), 디클로로비스(트리페닐포스핀)-백금(II), 시스-디클로로비스(아세토니트릴)-백금(II), 디카보닐디클로로백금(II), 백금 클로라이드, 백금 산화물 및 백금 디클로라이드와 sym-디비닐테트라메틸디실록산의 중화된 착체와 같은 백금 비닐실록산 착체가 있다.

바람직한 백금 촉매는 클로로제2백금산, 클로로제2백금산 옥수화물 및 클로로제2백금산 또는 백금 디클로라이드와 sym-디비닐테트라메틸디실록산의 중화된 착체와 같은 백금 비닐실록산 착체중에서 선택된다. 백금 촉매를 예를 들면 미국 특허 제 5,175,325 호에 기술되어 있다.

불포화 반응물에 의해 본 발명의 공정에 가해진 불포화 탄소-탄소 결합 10억 몰 당량당 백금 1 몰 당량을 제공하는 촉매 농도가 본 발명의 방법에 유용하다. 불포화 반응물에 의해 본 발명의 공정에 가해진 불포화 탄소-탄소 결합 천 몰 당량당 백금 1 몰 당량 만큼 많이 제공하는 촉매 농도도 또한 본 발명의 방법에 유용하다. 이보다 높은 농도의 백금도 또한 본 발명에서 작업할 것이다. 바람직한 백금 촉매 농도는 불포화 반응물에 의해 공정에 제공된 불포화 탄소-탄소 결합 1×10^6 몰 당량당 백금 1 내지 1000 몰 당량이다.

취급을 용이하게 하기 위해 촉매를 용매에 용해시킨다. 적합한 용매는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 비극성 탄화수소 용매 및 알콜, 글리콜 및 에스테르와 같은 극성 용매이다.

본 발명의 방법을 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 4-비닐-1-사이클로헥센, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀, 말레산 무수물 및 디메틸디알릴말로네이트중에서 선택된 촉진제 존재하에 수행한다. 전술한 촉진제들은 상업적으로 입수가 가능하다.

수소화 실리콘과 불포화 유기 화합물간의 반응을 개시하여, 반응 속도를 촉진하거나 또는 공정중에서 촉매의 반응성 손실을 감소시키는 농도인 효과적인 농도의 선택된 촉진제를 반응 공정에 가한다. 촉진제의 유용한 유효 농도는 불포화 반응물의 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%이다. 촉진제가 불포화된 반응물의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%일 때 바람직하다.

본 발명의 방법에서 산소의 존재는 반응 혼합물중의 백금 촉매에 대해 산소의 용액 농도를 조절할 때 반응 속도 및 첨가 선택성과 같은 반응 변수를 증대시킨다. 산소를 반응물중 하나에 버블링하거나 또는 산소를 반응 혼합물중으로 버블링하므로써 산소를 반응 혼합물에 가하는 것이 통상적이다. 산소를 반응기의 증기 공간으로 공급하거나 또는 반응기 시스템을 산소로 퍼지하는 것이 또한 가능하나, 이 방법은 질량 이동을 고려할 때 종종 효과적이지 못하다.

본 발명의 방법에 첨가된 산소의 유효량은 작업 조건, 반응물 및 존재하는 촉매의 양과 같은 변수에 따라 변한다. 산소와 불활성 기체의 혼합 중량을 기준으로 산소를 불활성 기체와 함께 백만 부당 부(ppm) 내지 20 중량%의 산소 량으로 공정에 도입하는 것이 바람직하다. 산소를 불활성 기체중에서 0.1 내지 20 중량%까지 희석하는 것이 더욱 바람직하다. 전형적으로, 본 발명의 방법에 첨가될 산소의 바람직한 양은 반응 속도 및 부산물 형성을 추적하므로써 결정된다. 산소를 본 발명의 하이드로실릴화 방법에 가하는 적합한 절차는 미국 특허 제 5,259,111 호에 기술되어 있다.

본 발명을 제한하지 않고 예시하기 위해 하기에 실시예를 나타낸다.

실시예 1

아르곤으로 정화시키고 블랭킷화된 병에서 원료 혼합물을 제조했다. 원료 혼합물은 13X 분자체로 처리한 사이클로헥센중의 7% 몰 과량의 메틸디클로로실란으로 구성되었다. 사이클로헥센 몰당 PtCl_2 와 sym-디비닐테트라메틸디실록산의 반응에 의해 제조된 착체로 백금 6×10^{-5} 몰을 함유하는 촉매를 원료 혼합물에 가했다. 상기 촉진된 원액중 2 ml 분량을 아르곤으로 정화시킨 유리 관에 옮기고, 하기 표 1에 열거한 촉진제를 0.4 용량%의 농도로 각각의 관에 가했다. 관을 냉각시키고, 아르곤 정화 기체하에서 가열 밀봉

하고, 80℃에서 3 시간동안 가열한다. 3 시간후, 관을 냉각시키고, 열 전도성 검출기(GC-TC)를 사용하는 기체 크로마토그래피에 의해 내용물을 분석했다. 결과를 GC-TC 미량 - 사이클로헥센의 면적(%)을 100%로 하여 사이클로헥실메틸디클로로실란($C_6H_{11}MeSiCl_2$)의 정규화된 면적(%)로 하기 표 1에 보고한다.

[표 1]

촉진제	$C_6H_{11}MeSiCl_2$ 정규화된 면적(%)
없 음	60.8
사이클로옥타디엔	91.2
MeViSi(MBO) ₂	99.1
없 음	61.7
1,5-헥사디엔	77.8
푸란	92.0
2-메틸-1-헥센-3-인	86.4
4H-피란-4-온	95.5
없 음	52.5
1,7-옥타디엔	96.5
디메틸디알릴말로네이트	70.1
없 음	66.3
시스-4,7-디하이드로-1,3- 디옥세핀	79.4
없 음	41.2
5-비닐-2-노르보넨	93.7
4-비닐-1-사이클로헥센	80.8
말레산 무수물	90.4

실시에 2

아르곤으로 정화시키고 블랭킷화된 병에서 원료 혼합물을 제조했다. 원료 혼합물은 13X 분자체로 처리한 사이클로헥센중의 7% 몰 과량의 메틸디클로로실란으로 구성되었다. 사이클로헥센 몰당 클로로제2백금산과 sym-디비닐테트라메틸디실록산의 중화된 반응 생성물인 백금 착체 6.9×10^{-5} 몰을 함유하는 촉매를 원료 혼합물에 가했다. 상기 촉진된 원액중 2 ml 분량을 아르곤으로 정화시킨 유리 관에 옮기고, 촉진제 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산을 1 용량%의 농도로 관에 가했다. 관을 냉각시키고, 아르곤 정화 기체하에서 가열 밀봉하고, 80℃에서 3 시간동안 가열한다. 3 시간이 끝날 무렵, 관을 냉각시키고, 열 전도성 검출기(GC-TC)를 사용하는 기체 크로마토그래피에 의해 내용물을 분석했다. 상기 분석의 결과 면적(%)을 GC-TC 미량 하에서 사이클로헥센 7.0, 메틸디클로로실란 4.1 및 사이클로헥실메틸디클로로실란 82.2이다.

발명의 효과

본 발명에서 사용한 촉진제는 반응물 구조의 내부 부위가 불포화된 불포화 반응물, 예를 들면 사이클로펜텐 및 사이클로헥센에서와 같은 반응물의 하이드로실릴화를 촉진하는데 특히 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 화학식 $R_aH_bSiX_{4-a-b}$ (여기서, R¹은 각각 탄소 원자 1 내지 20을 포함하는 알킬, 탄소 원자 4 내지 12를 포함하는 사이클로알킬 및 아릴중에서 독립적으로 선택되고, X는 각각 독립적으로 할로겐 원자중에서 선택되고, a는 0 내지 3이고, b는 1 내지 3이고, a + b는 1 내지 4이다)으로 나타난 수소화 실리콘을 (B)(i) 치환 및 비치환된 불포화 유기 화합물, (ii) 치환 또는 비치환된 불포화 유기 치환체를 포함하는 실리콘 화합물, 및 (iii) (i)와 (ii)의 혼합물중에서 선택된 불포화 반응물과 백금 화합물 및 착체중에서 선택된 백금 촉매 및 1,7-옥타디엔, 1,5-헥사디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 2,5-비스(t-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 푸란, 4H-피란-4-온, 말레산 무수물, 시스-4,7-디하이드로-1,3-디옥세핀 및 디메틸디알릴말로네이트중에서 선택된 촉진제 존재하에 접촉시킴을 포함하는 하이드로실릴화 방법.